

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN DAN TABIR SURYA FRAKSI FENOLIK DARI LIMBAH TONGKOL JAGUNG (*Zea mays* L.)

Injilia Wungkana¹⁾, Edi Suryanto¹⁾, Lidya Momuat¹⁾

¹⁾Program Studi Kimia FMIPA UNSRAT Manado, 95115

ABSTRACT

The purpose of this study was to determine the antioxidant activity and sunscreens of phenolic fraction of waste corn cobs (*Zea mays* L.). Corn cob that has been extracted using the wind dried reflux for 2 hours. Furthermore corncob extract liquid successively fractionated using n-hexane, ethyl acetate, butanol and ethanol 70%. Analysis of total phenolic content, free radical scavengers activity determination using DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazil) and sunscreen effectiveness by determining in vitro SPF values by spectrophotometric method. The results of this study indicate that the ethyl acetate fraction has a higher content of total phenolic fraction followed by butanol, 70% ethanol and n-hexane. Total phenolic content of a row is 96.42;35.81;19.18 and 11.52 mg/mL. Ethyl acetate fraction also has a free-radical scavengers activity is higher than the other factions. The research concludes phenolic fraction of ethyl acetate can act as an antioxidant as well as a sunscreen with the highest SPF value followed fraction 70% ethanol, n-hexane and butanol. The research obtained that phenolic fraction of waste corn cob as antioxidant and sunscreen

Key words : Antioxidant, Phenolic fraction, Sunscreen, Waste Corn Cob

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan aktivitas antioksidan dan tabir surya fraksi fenolik dari limbah tongkol jagung (*Zea mays* L.). Tongkol jagung yang sudah dikering anginkan diekstraksi menggunakan metode refluks selama 2 jam. Selanjutnya ekstrak tongkol jagung difraksinasi cair berturut-turut menggunakan n-heksan, etil asetat, butanol dan etanol 70%. Analisis kandungan total fenolik, penentuan aktivitas penangkal radikal bebas menggunakan metode DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhidrazil) dan efektivitas tabir surya dilakukan dengan menentukan nilai SPF secara *in vitro* dengan metode spektrofotometri. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa fraksi etil asetat memiliki kandungan total fenolik lebih tinggi dibandingkan dengan fraksi butanol, etanol 70% dan n-heksan. Kandungan total fenolik berturut-turut adalah 96,42; 35,81; 19,18; dan 11,52 µg/mL. Fraksi etil asetat juga memiliki aktivitas penangkal radikal bebas yang lebih tinggi dibandingkan dengan fraksi lainnya. Sehingga fraksi fenolik etil asetat tongkol jagung memiliki kemampuan sebagai bahan aktif tabir surya dengan nilai SPF yang paling tinggi diikuti fraksi etanol 70%, n-heksan dan butanol. Dari hasil penelitian diperoleh bahwa fraksi fenolik tongkol jagung dapat berperan sebagai antioksidan dan sekaligus sebagai tabir surya

Kata kunci : Antioksidan, Fraksi Fenolik, Limbah Tongkol Jagung, Tabir Surya

PENDAHULUAN

Sinar matahari merupakan gelombang elektromagnetik yang menjadi sumber semua jenis sinar. Dipermukaan bumi sinar matahari terdiri dari beberapa spektrum yaitu sinar infra merah (>760 nm), sinar tampak (400-760 nm), sinar ultra violet (UV) A (315-400 nm), sinar UVB (290-315 nm), dan sinar UVC (100-290 nm) yang sangat berbahaya, memiliki energi yang sangat tinggi dan bersifat karsinogenik (Kaur dan Saraf, 2009). Bumi dilindungi oleh lapisan ozon sehingga sinar matahari yang sampai ke bumi hanya sebagian kecil saja yaitu sebagian besar adalah UVA, dan sebagian kecil UVB.

Namun saat ini lapisan ozon semakin menipis membuka peluang timbulnya *berbagai penyakit dan gangguan kesehatan*. Menurut Satiadarma (1986), sinar UV hanya merupakan sebagian kecil dari spektrum sinar matahari tetapi sinar ini paling berbahaya bagi kulit karena reaksi-reaksi yang ditimbulkannya berpengaruh buruk terhadap kulit manusia baik berupa perubahan-perubahan akut seperti eritema, pigmentasi dan fotosensitivitas, maupun efek jangka panjang berupa penuaan dini dan kanker kulit. Untuk mencegah efek buruk paparan sinar matahari dapat dilakukan dengan cara menggunakan tabir surya. Senyawa ini digunakan untuk melindungi kesehatan kulit manusia dari pengaruh negatif UV akibat radiasi sinar matahari.

Senyawa fenolik dapat berperan sebagai tabir surya untuk mencegah efek yang merugikan akibat radiasi UV pada kulit karena antioksidan sebagai fotoprotektif (Svobodova *et al.*, 2003). Hal ini didukung oleh Panovska *et al.* (2005) yang mengungkapkan senyawa antioksidan merupakan suatu inhibitor yang digunakan untuk menghambat autooksidasi. Efek antioksidan senyawa fenolik dikarenakan sifat oksidasi yang berperan dalam menetralisasi radikal bebas.

Pemanfaatan tongkol jagung masih sangat terbatas. Kebanyakan limbah tongkol jagung hanya digunakan untuk

bahan tambahan makanan ternak, atau hanya digunakan sebagai bahan bakar setelah melalui proses pengeringan. Lumempouw *et al.* (2012a, 2012b) dalam penelitian yang dilakukan menunjukkan bahwa ekstrak tongkol jagung memiliki kandungan fenolik yang sejalan dengan nilai SPF. Selain itu Saleh *et al.* (2012) mengungkapkan bahwa senyawa aktif yang terkandung dalam ekstrak tongkol jagung memiliki kemampuan yang baik dalam menangkal radikal bebas yang bekerja menghambat oksidasi dengan cara bereaksi dengan radikal bebas reaktif membentuk radikal bebas tak reaktif yang relatif stabil sehingga memungkinkan bermanfaat dalam memperlambat proses fotooksidasi akibat paparan sinar UV matahari.

Penelitian yang telah dilakukan tentang tongkol jagung hanya sebatas ekstrak kemudian diuji secara *in vitro*. Dengan melihat potensi yang ada pada tongkol jagung, untuk itu perlu dilakukan penelitian lanjut tentang kandungan senyawa fenolik yang terdapat pada tongkol jagung.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah tongkol jagung jenis hibrida yang berasal dari Gorontalo dalam keadaan kering. Bahan kimia yang digunakan adalah etanol, etil asetat, n-heksan, butanol, natrium karbonat, *reagen* Folin-Ciocalteu, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil. Bahan lainnya yaitu tabir surya yang beredar di pasaran dengan nilai SPF 15 dan 20. Peralatan yang digunakan adalah erlenmeyer, corong pisah, botol kaca transparan, mikropipet, tabung reaksi, alat refluks (pemanas listrik, labu kaca, kondensor), vortex, neraca elektrik er-180 a, rotary evaporator eyela n-1000, spektrofotometer Milton Roy, Sedangkan alat yang digunakan untuk menganalisa nilai SPF yaitu spektrometer UV-Vis Shimadzu Pharma 1700.

Preparasi Sampel

Tongkol jagung yang sudah dikeringkan di potong-potong kecil dan dihancurkan dengan cara diblender.

Ekstraksi Sampel

Tongkol jagung diekstraksi menggunakan pelarut etanol 80% (Lumempouw *et al.*, 2012). Ekstaksi dilakukan dengan cara refluks. Sebanyak 250 g tongkol jagung dimasukkan dalam labu destilat, ditambahkan pelarut etanol 1500 mL hingga sampel terendam semuanya, lalu dipanaskan selama 2 jam pada suhu 78-90°C. Filtrat disaring lalu diuapkan untuk menghilangkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator*, lalu dikeringkan sampai kering hingga diperoleh ekstrak kasar tongkol jagung.

Penentuan Kandungan Total Fenolik

Fraksi kemudian ditentukan kandungan total fenolik dengan menggunakan metode Folin-Ciocalteu (Jeong *et al.*, 2004). Sebanyak 0,1 mL masing-masing fraksi 1000 ppm dimasukkan dalam tabung reaksi, lalu ditambahkan 0,1 mL reagen Folin-

Ciocalteu 50%. Campuran tersebut divortex selama 2 menit, lalu ditambahkan 2 mL larutan natrium karbonat 2%. Selanjutnya campuran diinkubasi dalam ruang gelap selama 30 menit. Absorbansinya di baca pada λ 750 nm dengan spektrofotometer. Kandungan total fenol dinyatakan sebagai ekivalen asam galat mg/kg ekstrak.

Penentuan Penangkal Radikal Bebas DPPH

Penentuan aktivitas penangkal radikal bebas DPPH menurut Burda dan Olezek (2001). Sebanyak 0,5 mL masing-masing ekstrak kental ditambahkan dengan 2 mL larutan 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) 93 μ m dalam etanol dan divortex selama 2 menit. Berubahnya warna larutan dari ungu menjadi kuning menunjukkan efisiensi penangkal radikal bebas. Selanjutnya pada 5 menit terakhir menjelang 30 menit inkubasi absorbansi diukur pada λ 517 nm dengan menggunakan spektrometer UV-Vis. Aktivasi penangkal radikal bebas dihitung sebagai persentase berkurangnya warna DPPH dengan menggunakan persamaan:

$$\text{Aktivitas penangkal radikal bebas (\%)} = 1 - \frac{\text{absorbansi sampel}}{\text{absorbansi kontrol}} \times 100\%$$

Penentuan Nilai SPF Secara *In Vitro*

Penentuan efektivitas tabir surya dilakukan dengan menentukan nilai SPF secara *in vitro* dengan metode spektrofotometri (Sayre *et al.*, 1979). Fraksi diencerkan dengan konsentrasi 500 ppm. Dibuat kurva serapan uji kuvet 1 cm, dengan panjang gelombang antara 290 dan

360 nm, digunakan etanol sebagai blanko. Serapan larutan uji menunjukkan pengaruh zat yang menyerap maupun yang memantulkan sinar UV dalam larutan. Kemudian dibaca absorbansi setiap interval 5 dari panjang gelombang 290 nm sampai panjang gelombang 320 nm. Untuk menghitung nilai SPF digunakan rumus:

$$\text{SPF} = \text{CF} + \sum_{290}^{320} \text{EE}(\lambda) \times I(\lambda) \times \text{absorbansi}(\lambda)$$

Ket: CF= Faktor Korelasi (10), EE= Efisiensi Eriterma, I = Spektrum Simulasi Sinar Surya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Data Rendemen Hasil Fraksinasi

Rendemen dari hasil fraksinasi tongkol jagung dengan variasi pelarut disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil fraksinasi tongkol jagung

| Fraksi | Rendemen (%) | Warna |
|--------|--------------|-------------|
| H | 2,50 | Kuning |
| EA | 72,17 | Coklat muda |
| B | 0,69 | Coklat muda |
| E70 | 10,39 | Coklat tua |

Ket: H = n-heksan, EA = etil asetat, B = butanol, E70 = etanol 70%.

Berdasarkan hasil fraksi tongkol jagung terlihat jelas bahwa persentase rendemen tertinggi ada pada fraksi EA selanjutnya E70, H dan B, hal ini dikarenakan senyawa fenolik lebih banyak larut pada fraksi EA. Berbeda dengan Moein dan Mahmood (2010), yang mengungkapkan bahwa pelarut yang bersifat polar mampu melarutkan fenol lebih baik. Butanol yang bersifat polar memiliki gugus C_4H_9 berperan sebagai senyawa non polar, dengan adanya gugus tersebut membuat butanol lebih non polar dibandingkan dengan etanol dan senyawa polar tetap tinggal dalam fraksi E70%. Sedangkan H yang merupakan pelarut non polar memiliki persentase rendemen ketiga karena fenolik merupakan senyawa polar.

Penentuan Kandungan Total Fenolik Fraksi Tongkol Jagung

Hasil fraksinasi tongkol jagung dari 4 jenis pelarut (n-heksan, etil asetat, butanol dan etanol 70%) dibuat dengan konsentrasi 1000 $\mu\text{g/mL}$ kemudian diuji kandungan total fenolik yang disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Kandungan total fenol fraksi tongkol jagung

| Fraksi | Total Fenolik (mg/kg) |
|--------|-----------------------|
| H | 11,52 ^a |
| EA | 96,42 ^b |
| B | 35,81 ^c |
| E70 | 19,18 ^d |

Ket: H = n-heksan, EA = etil asetat, B = butanol, E70 = etanol 70%.

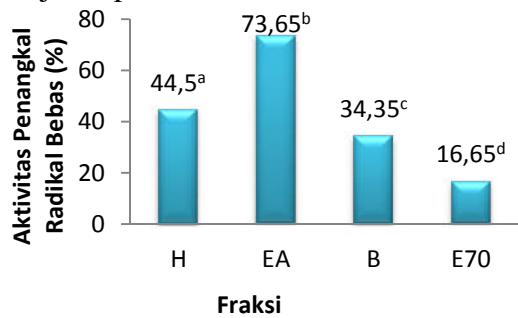
*Data dengan superscript huruf yang berbeda berarti menunjukkan total kandungan fenolik yang berbeda nyata ($p > 0,05$)

Kandungan total fenol ditentukan dengan metode Folin-Ciocalteu yang didasarkan pada kemampuan sampel untuk mereduksi reagen Folin-ciocalteu yang mengandung senyawa asam fosfomolibdat-fosfotungstat. Folin-Ciocalteu adalah pereaksi anorganik yang dapat membentuk larutan kompleks dengan senyawaan fenol yaitu molibdenum tungstant yang berwarna biru, semakin pekat intensitas warna menunjukan kandungan fenol dalam fraksi semakin besar (Julkunen-Titto, 1985).

Hasil analisis total fenol pada fraksi dengan 4 jenis pelarut yang ditunjukkan Tabel 2. Dapat diketahui bahwa tingginya rendemen tidak berpengaruh pada total fenol yang diperoleh. Total fenol yang tertinggi didapatkan pada fraksi EA dilanjutkan fraksi B, E70 dan H. Ini berarti senyawa yang terdapat pada fraksi tongkol jagung sebagian besar merupakan senyawa fenol yang bersifat polar yang merupakan golongan flavonoid. Hal ini sejalan dengan pernyataan Subeki (1998) yang mengungkapkan flavonoid merupakan golongan terbesar senyawa fenol. Senyawa fenol berpotensi sebagai antioksidan. Hal ini disebabkan oleh keberadaan gugus hidroksil yang berfungsi sebagai penyumbang atom hidrogen ketika bereaksi dengan senyawa radikal melalui mekanisme transfer elektron sehingga proses oksidasi dihambat.

Aktivitas Penangkal Radikal Bebas dari Fraksi Tongkol Jagung

Hasil pengujian antioksidan dari fraksi tongkol jagung pada konsentrasi 1000 ppm dilakukan dengan metode penangkal radikal bebas DPPH dan disajikan pada Gambar 5.

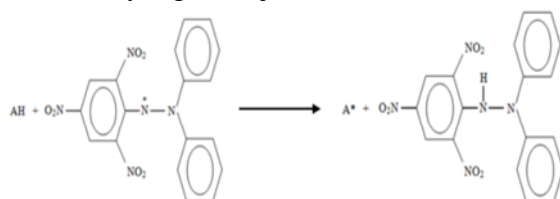


Ket: H = n-heksan, EA = etil asetat, B = butanol, E70 = etanol 70%.

*Data dengan superscript huruf yang berbeda berarti menunjukkan aktivitas penangkal radikal bebas yang berbeda nyata ($p > 0,05$)

Gambar 1. Grafik aktivitas penangkal radikal bebas DPPH dari fraksi tongkol jagung

Metode DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) merupakan senyawa radikal nitrogen. DPPH akan mengambil atom hidrogen yang terdapat dalam suatu senyawa, misalnya senyawaan fenol. Mekanisme terjadinya reaksi DPPH menurut Suratmo dalam Lumempouw *et al.* (2012) berlangsung melalui transfer elektron yang ditunjukkan Gambar 2.



Gambar 2. Reaksi DPPH

Larutan DPPH yang berwarna ungu memberikan serapan absorbans maksimum pada 517 nm. Larutan DPPH ini akan mengoksidasi senyawa dalam ekstrak tongkol jagung. Proses ini ditandai dengan mudarnya warna larutan dari ungu menjadi kuning. Hasil uji aktivitas

antioksidan dengan metode DPPH dapat dilihat pada Gambar 5.

Berdasarkan hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa fraksi EA paling berpotensi sebagai antioksidan alami dari hasil fraksi tongkol jagung yaitu 73,65%, namun berbeda dengan kandungan total fenolik karena pada fraksi H memiliki kemampuan menangkal radikal bebas lebih baik setelah fraksi EA dibandingkan fraksi lainnya sesuai dengan aktivitasnya yaitu 44,50 diikuti fraksi B 34,35 dan E70 16,65%. Senyawa yang berperan dalam menangkal radikal pada fraksi H diduga adalah tanin. Hal ini dikarenakan senyawa tanin dapat berikatan dengan protein. Tanin merupakan senyawa kimia yang tergolong dalam senyawa polifenol (Deaville *et al.*, 2010). Dan perbedaan kemampuan antioksidatif senyawa antioksidan ini terhadap radikal bebas DPPH disebabkan karena perbedaan kemampuan mentransfer atom hidrogen (Nakiboglu *et al.*, 2007).

Penentuan Nilai SPF secara *In Vitro*

Penentuan efektifitas fotooksidasi kulit dilakukan dengan penentuan nilai SPF secara *in vitro* menggunakan spektrofotometer UV/Vis pada panjang gelombang 290-320 nm. Nilai SPF dari ekstrak utuh, fraksi tongkol jagung dengan 4 jenis pelarut dan nilai SPF kontrol positif disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Tabel perbandingan nilai SPF, fraksi tongkol jagung dan kontrol positif

| Konsentrasi (500 µg/mL) | Nilai SPF |
|-------------------------|-----------|
| H | 10,10 |
| EA | 33,80 |
| B | 9,59 |
| E70 | 10,56 |
| X ₁ | 27,91 |
| X ₂ | 35,59 |

Ket: X₁ = Kontrol Positif SPF 15, X₂ = Kontrol Positif SPF 20, H = heksana, EA = etil asetat, B = butanol, E70 = etanol 70%.

Dari Tabel 3, dapat diketahui bahwa fraksi EA memiliki nilai SPF yang paling tinggi dibandingkan fraksi lainnya yaitu 33,80 ini menunjukkan bahwa kemampuan fraksi tersebut berperan sebagai antioksidan dan sekaligus sebagai bahan aktif tabir surya. Selain itu fraksi EA dapat digolongkan sebagai tabir surya perlindungan ultra karena memiliki nilai SPF diatas 30 pada konsentrasi 500 ppm. Kontrol positif yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan perbandingan nilai SPF antara sampel tabir surya komersil dengan fraksi tongkol jagung yang diperoleh. Selisih yang diperoleh tidaklah jauh berbeda dengan tabir surya komersil (kontrol positif) yang memiliki nilai SPF 20 yaitu 1,79. Bahkan fraksi EA memiliki nilai SPF yang lebih tinggi dibandingkan tabir surya komersil dengan nilai SPF 15. Hasil analisis perbandingan kandungan total fenol dari kontrol positif berturut-turut adalah 6,53 mg/kg untuk X_1 dan 23,97 mg/kg untuk X_2 yang menunjukkan bahwa kontrol positif memiliki kandungan senyawa fenolik yang rendah dibandingkan keempat fraksi di atas berarti komponen penyusun bahan aktif tabir surya dari kontrol positif bukan termasuk golongan senyawa fenolik. Hal ini menguatkan bahwa fraksi EA sebagai antioksidan dapat berperan baik sebagai tabir surya

PENUTUP

Kesimpulan

Fraksi etil asetat memiliki kandungan total fenolik dan aktivitas penangkal radikal bebas lebih tinggi dibandingkan dengan fraksi butanol, etanol 70% dan n-heksan selain itu fraksi fenolik etil asetat tongkol jagung memiliki kemampuan sebagai bahan aktif tabir surya dengan nilai SPF yang paling tinggi diikuti fraksi E70, H dan B. Sehingga, fraksi fenolik tongkol jagung dapat berperan sebagai antioksidan dan sekaligus sebagai tabir surya.

DAFTAR PUSTAKA

- Deaville, E.R., D.I. Givens., I. Mueller-Harvey. 2010. Chesnut and Mimosa Tannin Silages: Effect In Sheep Differ for Apparent Digestibility, Nitrogen Utilitation and Losses. *Anim. Feed Sci. Technol.* **157**:129-138.
- Julkunen-Titto, R. 1985. Phenolic Constituents in leaves of Northern Willows: Methods for the Analysis of Certain Phenolic. *J. Agric. Food Chem.* **33**:22-23.
- Kaur, C. D dan S. Saraf. 2009. In Vitro Sun Protection Faktor Determination of Herbal Oils Used in Cosmetics. *Pharmacognosy Research.* **2**:22-23.
- Lomempuow, L.I., E. Suryanto., J. Paendong. 2012. Aktivitas Anti UV-B Ekstrak Fenolik dari Tongkol Jagung (*Zea mays* L.). *Jurnal Mipa Online.* **1**:1-4.
- Lomempuow, L.I., J. Paendong., L.I. Momuat., dan E. Suryanto. 2012. Potensi Antioksidan dari Ekstrak Etanol Tongkol Jagung (*Zea mays* L.). *Chem. Prog.* **5**:49-56.
- Nakiboglu, M., R.O. Urek., H.A. Kayali dan L. Tarhan. 2007. Antioxidant capacities of endemic *sideritis sipylea* and *origanum sipyleum* from turkey. *Food Chemistry.* **104**:630-635.
- Panovska, T.K., S. Kulevanova., Stefova. 2005. In Vitro Antioxidant Activity of Some Teucrium Species (*Lamiaceae*). *Acta Pharm.* **55**:207-214.
- Saleh, L.P., E. Suryanto., A. Yudistira. 2012. Aktivitas Antioksidan dari Ekstrak Tongkol Jagung (*Zea mays* L.). *Pharmacon.* **1**:20-24.
- Satiadarma, H. dan Suyoto. 1986. *Kesehatan Kulit dan Kosmetika*. Andy Offset. Yogyakarta.
- Subeki. 1998. Pengaruh Cara Pemasakan Terhadap Kandungan Antioksidan Beberapa Macam Sayuran Serta Daya Serap dan Retensinya pada Tikus Percobaan [skripsi]. Program

Pascasarjana, Institut Pertanian
Bogor.
Svobodova, A., J. Psotova., D. Walterova.
2003. Natural Phenolics in the

Prevention of UV-Induced Skin
Damage. *Biomed. Pap.* **147**:137-145.